

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-342657

(43)公開日 平成6年(1994)12月13日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

H 01 M 4/58

C 01 G 53/00

A

審査請求 未請求 請求項の数44 FD (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平3-145396

(74)代理人 弁理士 皆原 一郎

(22)出願日 平成3年(1991)5月20日

(31)優先権主張番号 07/556,754

(32)優先日 1990年7月23日

(33)優先権主張国 米国(US)

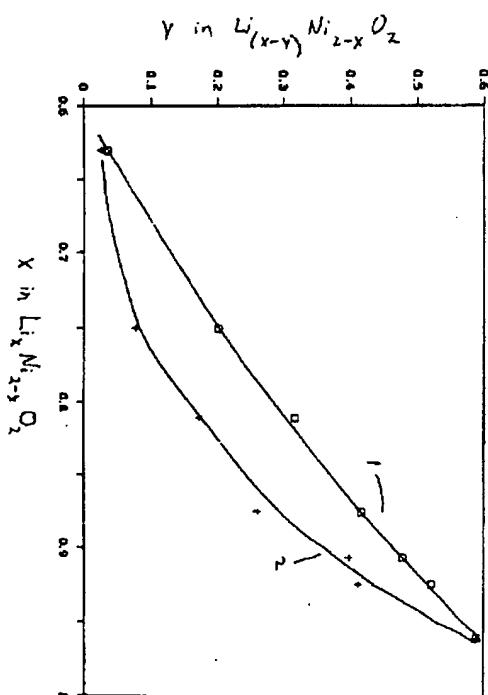
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム化ニッケルカソード活性物質とその製造方法および電気化学的電池

(57)【要約】

【目的】 環化容量が大で、熱的安定性に富みしかも環化によるガス状生成物の放出がないリチウム化されたニッケルカソード活性物質を提供すること。

【構成】 化学量論的化学構造式  $L_i N_{12-x} M_x O_2$  を有したカソード活性物質を含んだカソードと、電解液と、リチウムを挿入することのできる対向電極とを有し、 $x$  が  $0.8 \sim 1.00$  の範囲にあり、 $M$  がコバルト、鉄、クロム、チタン、マンガンおよびバナジウムからなる群から選ばれた1種以上の金属であり、 $y$  が  $0.2$  より小でかつコバルトについては  $0.5$  より小であって、カソード活性物質が実質的に水酸化リチウムまたは炭酸リチウムを含まないことを特徴とする電気化学的電池。



1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $x$  を  $0.8 \sim 1.0$  とし、Mをコバルトと鉄とチタンとマンガンとクロムおよびバナジウムからなる群から選ばれた1種以上の金属とし、yを0.2より小とし、コバルトについてはyを0.5より小とし、水酸化リチウムおよび炭酸リチウムを含まないで、かつ $L_1, N_{12-1-x}, M, O_2$ で表されるリチウム化ニッケルカソード活性物質の製造方法であって、

酸化ニッケルと水酸化ニッケルおよびその混合物、さらにはコバルトと鉄とチタンとマンガンとクロムおよびバナジウムからなる群から選ばれた1種以上の遷移金属、からなる群から選ばれた原材料と10～25%の化学量論的に過剰な水酸化金属の実質的に均質な乾燥中間混合物を用意し、実質的にニ酸化炭素を含まず、水蒸気に対する酸素の部分圧力比が1.5より大なる雰囲気中でこの混合物を600℃より高い温度で熱処理し、かつこの混合物中に存在する水酸化リチウムまたは炭酸リチウムを除去することを特徴とするリチウム化ニッケルカソード活性物質の製造方法。

【請求項2】 中間混合物を用意する工程においては、原材料を水酸化リチウムの飽和水溶液に接触させてスラリーを形成し、このスラリーから水分を蒸発させることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項3】 少なくとも実質的に水分を含まない中間混合物が得られるまでスラリーを蒸発させる工程を続けることを特徴とする請求項2に記載の方法。

【請求項4】 蒸発工程においてはスラリーをスプレー乾燥することを特徴とする請求項3に記載の方法。

【請求項5】 热処理工程を少なくとも1.5時間行なうことを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項6】 热処理工程を少なくとも1時間行なうことを特徴とする請求項5に記載の方法。

【請求項7】 热処理工程を700℃を超える温度で行なうことを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項8】 热処理工程を800℃を超える温度で行なうことを特徴とする請求項7に記載の方法。

【請求項9】 热処理工程において、雰囲気中のニ酸化炭素の部分圧力が0.3 Torrより小であることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項10】 热処理工程において、雰囲気中のニ酸化炭素の部分圧力が0.1 Torrより小であることを特徴とする請求項9に記載の方法。

【請求項11】 热処理工程において、雰囲気中のニ酸化炭素の部分圧力が0.05 Torrより小であることを特徴とする請求項10に記載の方法。

【請求項12】 热処理工程において、水蒸気に対する酸素の部分圧力比が1.5より大であることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項13】 热処理工程において、水蒸気に対する酸

素の部分圧力比が3.0より大であることを特徴とする請求項12に記載の方法。

【請求項14】 热処理工程において、水蒸気に対する酸素の部分圧力比が1.00より大であることを特徴とする請求項13に記載の方法。

【請求項15】 除去工程において、混合物を中性水とともに抽出して、混合物を回収することを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項16】 回収工程において、水を混合物からフィルターすることを特徴とする請求項15に記載の方法。

【請求項17】 回収工程において、フィルター後混合物を乾燥することを特徴とする請求項16に記載の方法。

【請求項18】 乾燥工程において、空気中で約600℃で出乾燥することを特徴とする請求項17に記載の方法。

【請求項19】 乾燥工程において、フリーズドライすることを特徴とする請求項17に記載の方法。

【請求項20】 300gの混合物について11の水とともに抽出することを特徴とする請求項15に記載の方法。

【請求項21】 請求項1の方法で製造されたカソード活性物質。

【請求項22】 請求項21に記載のカソード活性物質を含んだカソードと、リチウムを挿入することのできる対向電極と、電解液とを含んでなる電気化学的電池。

【請求項23】 リチウムを含んだ電極と、電解液と、請求項21に記載のカソード活性物質を含んだカソードとを含んでなる電気化学的電池

【請求項24】 実質的に水酸化リチウムまたは炭酸リチウムを含まず、化学量論的化学構造式 $L_1, N_{12-1-x}, M, O_2$ を有し、 $x$ が $0.80 \sim 1.00$ の範囲にあり、Mがコバルト、鉄、クロム、チタン、マンガンおよびバナジウムからなる群から選ばれた1種以上の金属でありyが0.2より小であるがコバルトについては0.5より小であることを特徴とする電気化学的電池のためのリチウム化されたニッケルカソード活性物質。

【請求項25】 化学構造式 $L_1, N_{12-1-x}, M, O_2$ を有し、 $x$ が $0.80 \sim 1.00$ の範囲にあることを特徴とする請求項24に記載のカソード活性物質。、

【請求項26】  $x$ が $0.90 \sim 1.00$ の範囲にあることを特徴とする請求項25に記載のカソード活性物質。

【請求項27】 炭酸リチウムの重量含有率が20,000金属mより小であることを特徴とする請求項24に記載のカソード活性物質。

【請求項28】 炭酸リチウムの重量含有率が10,000金属mより小であることを特徴とする請求項27に記載のカソード活性物質。

【請求項29】 炭酸リチウムの重量含有率が5,000金属mより小であることを特徴とする請求項28に記載のカソード活性物質。

3

【請求項30】水酸化リチウムの重量含有率が20,000金属mより小であることを特徴とする請求項24に記載のカソード活性物質。

【請求項31】水酸化リチウムの重量含有率が10,000金属mより小であることを特徴とする請求項30に記載のカソード活性物質。

【請求項32】水酸化リチウムの重量含有率が5,000金属mより小であることを特徴とする請求項31に記載のカソード活性物質。

【請求項33】請求項24に記載のリチウム化された二酸化ニッケルカソード活性物質を含んだカソードと、電解液と、リチウムを挿入することのできる対向電極とを有してなる電気化学的電池。

【請求項34】3.0m<sup>2</sup>/gより小であるBET面積を有した電気化学的電池のためのリチウム化された二酸化ニッケルカソード活性物質。

【請求項35】1.0m<sup>2</sup>/gより小であるBET面積を有したことの特徴とする請求項34に記載のカソード活性物質。

【請求項36】0.3m<sup>2</sup>/gより小であるBET面積を有したことの特徴とする請求項35に記載のカソード活性物質。

【請求項37】請求項34に記載されたカソード活性物質を含んだカソードと、電解液と、リチウムを挿入することのできる対向電極とを有してなる電気化学的電池。

【請求項38】対向電極がグラファイト化炭素を含んでいることを特徴とする請求項22、33および37のいずれかひとつに記載の電池。

【請求項39】炭素のグラファイト化が小であることを特徴とする請求項38に記載の電池。

【請求項40】グラファイト化炭素がコークを含んでいることを特徴とする請求項39に記載の電池。

【請求項41】コークが石油コークを含んでいることを特徴とする請求項40に記載の電池。

【請求項42】リチウムを含んだ電極と、電解液と、請求項24または請求項34に記載のカソード活性物質を含んだカソードとを有してなる電気化学的電池。

【請求項43】化学量論的化学構造式L<sub>1</sub>:N<sub>12-x</sub>,M<sub>x</sub>,O<sub>2</sub>を有したカソード活性物質を含んだカソードと、電解液と、リチウムを挿入することのできる対向電極とを有し、xが0.8~1.00の範囲にあり、Mがコバルト、鉄、クロム、チタン、マンガンおよびバナジウムからなる群から選ばれた1種以上の金属であり、yが0.2より小でかつコバルトについては0.5より小であって、カソード活性物質が実質的に水酸化リチウムまたは炭酸リチウムを含まないことを特徴とする電気化学的電池。

【請求項44】BET面積が3.0m<sup>2</sup>/gより小なるリチウム化された二酸化ニッケルを含んだカソード活性物質を含んだカソードと、電解液と、リチウムを挿入す

10

20

30

40

50

4

ることのできる対向電極とを有してなる電気化学的電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明はリチウム化二酸化ニッケルカソード活性物質とその製造方法および電気化学的電池に関するものである。、

【0002】

【従来の技術】バッテリーとして有用な電気化学的電池は通常金属含有アノードと金属のイオンを収集できる活性物質を含んだカソードとを有して折り、金属のイオンを含んだ電解液がこのアノードおよびカソードと接触状態になっている。電池の放電中金属イオンはアノードを離れて電解液中に入りカソードの活性物質中に収集されて、電気的なエネルギーを放出する。金属イオンとカソード活性物質との間の反応が可逆的だとすると、電池に電気的なエネルギーを与えればこのプロセスを逆にすることができることになる。適当な物理的な構造を具えた電池中にそのような可逆性のカソード活性物質が含まれていれば、そのような電池は再充電して再使用することができる。このように再充電することのできる電池は一般に「二次電池」と呼ばれている。

【0003】ナトリウム、カリウム、特にリチウムなどの軽アルカリ金属を電解液を介してアノードカソード間で交換される金属イオンの源として用いると有効な二次電池が得られることが知られている。これらの金属は特に遷移金属（いくつかの異なる原子価をとることのできる金属）の硫化物または酸化物であるカソード活性物質と一緒に用いると有効である。従来リチウムなどのアルカリ金属は電気化学的電池中において遷移金属カソード活性物質とともに対向電極として純粋な金属状態で用いられてきた。純粋な金属状態にあるナトリウム、カリウムおよびリチウムなどの遷移金属と水が激しく反応することは一般に知られている。

【0004】従来二次電池の研究者達は金属リチウムを含まない再充電可能なリチウム電池の開発を行なってきた。すなわちリチウム金属対向電極の代わりにリチウムのポテンシャル近くで作用するリチウム挿入ホストを用いて電池の開発が行なわれてきたのである。

【0005】リチウム金属対向電極をリチウム挿入ホスト対向電極と置き換えると電池設計におけるリチウム金属対向電極の位置や電解液の選択に対する制約やリチウム金属がサイクル動作および得られた電池に及ぼす悪影響が除かれる。しかし電解液を介しての対向電極とカソード活性物質間の交換のためにはまだ電池にリチウムの源を供給する必要がある。これにはリチウムの捨片を対向電極と電気的な接触状態に置いて、電解液が加えられたときに対向電極の挿入ホスト物質との反応によりリチウムが消費されるようになる。しかしこれでは場所も取り電池の容積も小さくなる。さらに得れた電池中にリチ

ウム金属が残らないという点でこの方法は有利ではあるものの、電池の製造中にはリチウム金属を取り扱わなければならない。したがってリチウム金属が周囲の水分や他の水源と接触するのを防ぐには複雑な扱いが必要となる。

【0006】必要とされるリチウムを既に含んでいるカソード活性物質を使うという解決策が考えられる。しかし  $MoS_2$  などのようなカソードホスト活性物質はリチウムを挿入されたときには激しく反応的となり、リチウム金属よりその傾向が強い。リチウム金属は保護的な表面不活性層を形成するので、少なくとも数時間は乾燥空気に晒すことはできる。反応的挿入カソードホスト活性物質は不活性の雰囲気下でのみ扱うことができる。これは現在リチウム金属に用いられている工程に比べて複雑でありしかも非常にコスト高となる。

【0007】しかしリチウム化されたカソード活性物質ホストの反応性はその電圧比 ( $L_i/L_i^+$ ) が増加す\*

空気中における  $L_i$  反応の自由エネルギー変化 (G eV/Liatom)

反	応	G
$2 L_i(s) + CO_2(g) \rightarrow 2 CO_2(s)$		3. 82
$2 L_i(s) + 1/2 O_2(g) \rightarrow L_{i2}O(s)$		2. 91
$L_i(s) + H_2O \rightarrow L_iOH + 1/2 H_2(g)$		2. 09
$3 L_i(s) + 1/2 N_2 \rightarrow L_{i3}N(s)$		1. 85

【0009】しかし潜在性のリチウム化されたカソード活性物質には電圧の上限があり、最高カソード電位は電解液と電池の構造（ハードウエア）とが耐え得るものでなければならない。現在のところカソード電位における構造が制約要因となっている。アルミは最も耐食性が高く  $4.2$  ボルト電圧比 ( $L_i/L_i^+$ ) まで耐えることができる。したがって候補となるカソードホスト活性物質は  $3 \sim 4.2$  ボルトの範囲で充分な可逆能力を持つものでなければならない。

【0010】この電圧範囲にあるリチウム化されたカソード活性物質としてはリチウム化された二酸化ニッケルがある。リチウム化された二酸化ニッケルと共に組立られた電気化学的二次電池の電圧範囲を測定してみると、この化合物が営業ベースで可能なカソード活性物質であることが分かる。このようなカソード活性物質は、リチウム挿入カソードホスト活性物質を用いたリチウムなし電池においてもまた従来のリチウム電池においても有用であろう。

【0011】日本特許出願公告昭63-121260号およびヨーロッパ特許出願公告第243926号には、空気中で  $850^\circ\text{C}$  を超える温度で粉状炭酸ニッケルおよび/または酸化ニッケルを固体反応させることによりリチウム電池に用いるリチウム化された二酸化ニッケルを

\*ると減少し、充分に高い電圧においては空気に対して安定となる。表1は大気中のガスと反応するリチウムについて自由エネルギー変化 ( $\text{eV}/L_i$  原子) 単位で示したものである。これはそれを超えるとカソードホスト活性物質中のリチウムがガスと反応せず安定となる電圧比 ( $L_i/L_i^+$ ) とも理解される。この表中の情報によると、空気に対して安定であるためにはリチウム化されたカソードホスト活性物質は少なくとも約  $3$  ボルト電圧比 ( $L_i/L_i^+$ ) でなければならない。この表によれば二酸化炭素下ではもっと高い電圧、少なくとも約  $4$  ボルト電圧比 ( $L_i/L_i^+$ ) が必要であるが、環境中の二酸化炭素の濃度は比較的低く多少は二酸化炭素との反応があつても許容される。しかし二酸化炭素に対する安定性を与える高い電圧は電池のエネルギー貯蔵容量を増加させる上からも望ましい。

【0008】

【表1】

30 製造することが開示されている。また日本特許出願公告昭60-74272号には水酸化リチウム溶液中で電気化学的に酸化された水酸化リチウムコーティングが開示されており、これにより「リチウムドープ酸化ニッケル」を得て、これを  $450^\circ\text{C}$  で4時間熱処理する。

【0012】アメリカ特許第4567031号には  $L_i \cdot N_i \cdot O_x$  を有したカソード活性物質として用いるリチウム化された二酸化ニッケルの製造が開示されている。ここで  $x$  は  $0, 1 \sim 1, 1$  の範囲にあり、  $y$  は  $1, 1 \sim 0, 1$  の範囲にあり、  $z$  は  $1, 9 \sim 2, 1$  の範囲にある。ここでは酸素を含んだ1塩と酸素を含んだニッケル塩との化学量論的溶液を共結晶または共沈殿させるものである。この結果得られた混合塩は空気または酸化および二酸化炭素の流れの中で  $400 \sim 500^\circ\text{C}$  で力焼される。この低温力焼により高表面積粉が得られるとされている。日本特許出願公告昭63-19761号に開示されているリチウム化された二酸化ニッケルの製法においては、水酸化リチウムの水溶液中において水酸化ニッケルをアノード酸化している。このリチウム化された水酸化ニッケルはついで温水中で洗浄されてから  $200^\circ\text{C}$  で乾燥のため加熱され、水を追い出して二酸化ニッケルを生成している。さらにアメリカ特許第4302518号には化学構造式  $L_i \cdot N_i \cdot O_x$  を有したリチウム化され

た二酸化ニッケル活性物質が開示されており、ここで $x$ は1より小さく $y$ は約1に近いとされている。

【0013】ヨーロッパ特許出願公告第345707号に開示された製法にあってはリチウム化された二酸化ニッケルがカソード活性物質として用いられて化学構造式 $L_i, N_{i-1}, O_2$ を有しており（ここで $0.84 \leq y \leq 1.22$ ）、水酸化リチウムと酸化ニッケルとから形成され、粒状にされて化学量論的な比で混合され、600～800°Cの温度で加熱される。水酸化リチウムを過剰に加えて加熱温度におけるこの物質の蒸発を補償している。この物質は二次電池用のカソード活性物質として有用であるとされている。

#### 【0014】

【発明が解決しようとする課題】カソード活性物質としてリチウム化された二酸化ニッケルを有した電気化学的電池は環化容量が典型的に乏しい。加えてリチウム化された二酸化ニッケルは電池の充電に際してリチウムが摘出されると熱的に不安定である。この摘出により $L_{i-1}, N_{i-1}, O_2$ が形成される。 $x$ が0.5に近づくとニッケルは不安定な4+原子価に近づいて加熱されると酸素を放出する。充電された電池が陽極に熔接されると $L_{i-1}, N_{i-1}, O_2$ の局部加熱が起きると、電解液溶媒の存在の下に酸素が自由化され、発火点を超えてやがては爆発する。

【0015】リチウム化された二酸化ニッケル充電電池から酸素を加熱解放させないように注意しても、環化とともにガス状の生成物が蓄積されて、危険な圧力状態となる。したがってこの発明の目的は環化容量が大で、熱的安定性に富みしかも環化によるガス状生成物の放出がないリチウム化された二酸化ニッケルカソード活性物質を提供することにある。

#### 【0016】

【課題を解決するための手段】このためこの発明の方法においては、 $x$ を0.8～1.0とし、Mをコバルトと鉄とチタンとマンガンとクロムおよびバナジウムからなる群から選ばれた1種以上の金属とし、 $y$ を0.2より小とし、コバルトについては $y$ を0.5より小とし、水酸化リチウムおよび炭酸リチウムを含まないで、かつ $L_{i-1}, N_{i-1}, M, O_2$ で表されるリチウム化二酸化ニッケルカソード活性物質の製造に際して、酸化ニッケルと水酸化ニッケルおよびその混合物、さらにはコバルトと鉄とチタンとマンガンとクロムおよびバナジウムからなる群から選ばれた1種以上の遷移金属、からなる群から選ばれた原材料と10～25%の化学量論的に過剰な水酸化金属の実質的に均質な乾燥中間混合物を用意し、実質的に二酸化炭素を含まず、水蒸気に対する酸素の部分圧力比が1.5より大なる雰囲気中でこの混合物を600°Cより高い温度で熱処理し、かつこの混合物中に存在する水酸化リチウムまたは炭酸リチウムを除去することを要旨とする。

【0017】またこの発明の電気化学的電池のためのリチウム化された二酸化ニッケルカソード活性物質は、実質的に水酸化リチウムまたは炭酸リチウムを含まず、化学量論的化学構造式 $L_i, N_{i-1}, M, O_2$ を有し、 $x$ が0.80～1.00の範囲にあり、Mがコバルト、鉄、クロム、チタン、マンガンおよびバナジウムからなる群から選ばれた1種以上の金属であり $y$ が0.2より小であるがコバルトについては0.5より小であることを要旨とする。

【0018】さらにこの発明の電気化学的電池は、化学量論的化学構造式 $L_i, N_{i-1}, M, O_2$ を有したカソード活性物質を含んだカソードと、電解液と、リチウムを挿入することのできる対向電極とを有し、 $x$ が0.8～1.00の範囲にあり、Mがコバルト、鉄、クロム、チタン、マンガンおよびバナジウムからなる群から選ばれた1種以上の金属であり、 $y$ が0.2より小でかつコバルトについては0.5より小であって、カソード活性物質が実質的に水酸化リチウムまたは炭酸リチウムを含まないことを要旨とする。

#### 【0019】

【作用】リチウム化されたニッケル酸化物が電池用リチウムの空気安定性の源を提供し、かつ電池は金属リチウム対向電極に代えてリチウム挿入可能な対向電極を具する。

#### 【0020】

【実施例】この発明の一実施例は $L_i, N_{i-1}, M, O_2$ の製法に掛かるものであって、ここで $x$ は0.8～1.0であり、Mはコバルトと鉄とチタンとマンガンとクロムおよびバナジウムからなる群から選ばれた1種以上の金属であり、 $y$ は0.2より小でありしかもコバルトについては $y$ は0.5より小である。この製法は原材料として酸化ニッケル $NiO$ 、水酸化ニッケル $Ni(OH)_2$ またはその混合物を用いる。またこの原材料は鉄、コバルト、クロム、チタン、マンガンおよびバナジウムなどの遷移金属の酸化物または水酸化物を1種以上含んでよい。ここに用いる原材料は好ましくは細かい粒状で、さらにその粒度が1～100μmの範囲にあることが望ましい。

【0021】上記製法の第1の工程においては、原材料を水酸化リチウムの飽和水溶液と接触させる。充分に加熱すると水酸化物は分解して酸化物を形成するから、原材料は酸化物または水酸化物の形で用いられる。この接触工程においてはリチウム溶液を連続的に粒状の原材料と混合してスラリーを形成するようになるのが望ましい。このスラリーを連続的に攪拌しながら水分を蒸発させて、水酸化リチウムと原材料との実質的に均質な中間混合物を得る。スラリーの乾燥には通常のスプレー環双方を用いるのがよい。

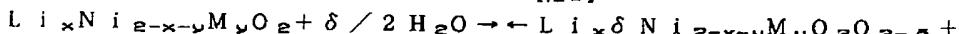
【0022】中間混合物を作るには上記の方法に代えて、スラリーをスラリー水溶液の沸騰点以上に加熱、よ

り好ましくは減圧条件下で、してやる方法がある。水分が蒸発するとスラリーの沸騰点が上昇し、スラリーの加熱温度を上昇させて沸騰点における温度を維持するようとする。好ましくは150℃に至るまで温度を上昇させその後この温度を維持する。蒸発攪拌工程は粒子が実質的に乾燥され 各金属酸化物または水酸化物粒子が水酸化リチウムのコーティングを受けるまで続ける。ここで「乾燥」とは明確な液相を失うことをいう。これに対して「無水」とは液体または結合水を含んでいないことをいう。水酸化リチウムと金属酸化物または水酸化物が共に熱不安定で熱処理中水を発生するので、乾燥中間混合物はこの段階では無水である必要はない。

【0023】均質な組成を得るためにには、水分蒸発工程の間特に工程の終期において、金属酸化物または水酸化物の粒子の全てが同じ状態のリチウム濃度に晒されることが重要である。したがって蒸発工程の終わりまで、すなわち少なくとも粒子が実質的に乾燥する時点まで、攪拌を続けることが重要である。単に混合しただけだったり、酢ら理の混合を連続させなかった場合には、中間混合物の均質性が不十分なものとなる。

【0024】飽和水酸化リチウム溶液および金属酸化物または水酸化物の量は後者に対して前者が10～25%程過剰となるよう選ぶ。ついで上記の中間混合物は乾燥雰囲気（砂W治水上記を吸収できる気圧状態）下で高温熱処理される。この際の雰囲気としては酸化ガスまたは不活性ガスが用いられる。還元性の強い雰囲気は製品に悪影響を及ぼす。空気を用いるのが経済的でよい。温度は充分に高くして未反応の水酸化リチウムや金属酸化物または水酸化物を含まない純粋なリチウム化された二酸化ニッケルが得られるようとする。具体的には600℃以上、好ましくは700℃以上、より好ましくは800℃以上とする。

【0025】この熱処理に用いられる雰囲気は二三炭素を実質的に含まないものでなければならない、なぜならこのガスは水酸化リチウムと反応して炭酸リチウムを形成し、これがこの条件下では熱的に安定性を欠くからである。いかなる炭酸リチウムでも形成されると $L_i \cdot N_i \cdot M \cdot O_2 + \delta / 2 H_2O \rightarrow L_i \cdot \delta N_i \cdot M \cdot O_2 \cdot O_2 - \delta$



【0030】蒸気の存在下にリチウム化された二酸化ニッケルの分解により形成された水酸化リチウムがリチウム化された二酸化ニッケルを形成しようと雰囲気中の酸素の水分に対する部分圧力比のいかんでは汚染物質として残留しようと、この平衡反応は水分蒸気の存在下に水酸化リチウムを形成し酸素の存在下にこの水酸化リチウムが反応してリチウム化された二酸化ニッケルを形成する。この比が減少すると残留する水酸化リチウムの量が増加して $L_i \cdot N_i \cdot M \cdot O_2$ の量が減少する。形成された水酸化リチウムは最終製品中に不純物として残る

【0032】熱処理が完了すると、形成された炭酸リチ

\*  $i_{2-1-1}, M, O_2$  の値  $x$  を減少して最終製品中で不純物として残留し、これが電池電圧で環化により分解して酸素と二酸化炭素を発生し、これらが蓄積され電池中の圧力を上昇させるのである。

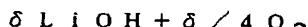
【0026】熱処理の終期におけるリチウム化された二酸化ニッケル中の炭酸リチウムの含有量は、スラリーの場合の混合と乾燥の場合も同様に、用いられた雰囲気中に含まれる二酸化炭素の部分圧力により左右される。これはスラリーが二酸化炭素に接触すると水液状の $L_i \cdot O_2 H$ が $L_i \cdot C O_3$ に変わるとからである。この部分圧力は実務上可能な限り低くして実質的に二酸化炭素を含まない雰囲気を提供し、得られたリチウム化された二酸化リチウムが熱処理工程の終わりにおいて含む炭酸リチウムの含有量をなるべく低くする。またこれにより $L_i \cdot N_i \cdot M, O_2$  の減少をなるべく少なくする。熱処理に使用された雰囲気中の二酸化炭素の部分圧力は0.3 Torr以下、好ましくは0.1 Torr以下、さらに好ましくは0.05 Torr以下にする。

【0027】熱処理工程中均質な中間混合物中の水分は全て追い出されなければならない。水酸化リチウムおよび水酸化ニッケルまたは酸化ニッケルの熱処理により水分が発生する。この水分も熱処理により除かれなければならない。いくらかでも水分が残っていると、リチウム化された二酸化ニッケルと反応して分解し、酸化ニッケル通水酸化リチウムを形成する。したがって熱処理に用いられる雰囲気は実質的に水分を含まないものでなければならない。

【0028】水酸化リチウムによるリチウム化された二酸化ニッケルの汚染は平衡反応によるもので、この平衡反応においては酸素の存在下で遷移金属の酸化物または水酸化物が反応してリチウム化された二酸化ニッケルと水分を生成し、この水分が除かれない場合にはリチウム化された二酸化ニッケルを分解して水酸化リチウムを再形成するのである。この平衡反応は下記のようなものである。

【0029】

【化1】



し、これが電池電圧において電気化学的に分解して酸素、水素および二酸化水素を形成し、これらが蓄積されて電池中の圧力を上昇させる。したがって熱処理に用いられた雰囲気中の水分に対する酸素の部分圧力比は1.5以上、好ましくは3.0以上、さらに好ましくは1.00以上である。

【0031】中間混合物は熱処理温度で約半時間、より好ましくは少なくとも約1時間保っておくのがよい。温度が高ければ反応時間は短くなる。

【0032】熱処理が完了すると、形成された炭酸リチ

11

ウムまたは反応しないで残っていた水酸化リチウムは全て得られたりチウム化された二酸化ニッケルから除かれる。これには制御された水分抽出によるのが好ましい。  $L_i, N_{12-z}, M, O_2$  からの水酸化リチウムおよび炭酸リチウムの抽出は非常に注意して行なう必要がある。なぜなら水素がリチウムと置換して  $L_{1-z} H, N_{12-z}, M, O_2$  を形成するからである。典型的には自然水を 300 g / l の比で用いて除去を行なう。水分と熔解した塩とはフィルターにより除かれ、このフィルターしたもの 10 を空気中で 600°C で乾燥して含まれた水素を除く。除かれた各水素分子について 1/2 分子の酸素がリチウム化された二酸化ニッケルから失われる。加えて水分抽出中に水素により除かれたりチウムは置換されない。したがって水分抽出中にリチウム化された二酸化リチウムに含まれる水素の量は、使用される水の量を最小にしつつ酸性状態を避けることにより、最小に維持しなければならない。

【0033】以上に代えてフィルターしたものと通常のフリーズドライ法により乾燥して、このフリーズドライした  $L_{1-z} H, N_{12-z}, M, O_2$  をカソード活性物質としてよい。z が 0.02 より小である  $L_{1-z} H, N_{12-z}, M, O_2$  はカソード活性物質と同様に作用する。

【0034】上記の製法により得られる製品は化学構造式  $L_i, N_{12-z}, M, O_2$  を有しており、ここで x は 0.8 ~ 1.0 より好ましくは 0.9 ~ 1.0 の範囲にあり、M はチタン、クロム、マンガン、鉄、コバルトおよびバナジウムから選ばれた 1 種の遷移金属で y は 0.2 より小より好ましくは 0.1 より小であり、しかももコバルトについては y は 0.5 より小より好ましくは 0.25 より小の値である。

【0035】リチウム化された二酸化ニッケルは水酸化リチウムおよび炭酸リチウムを実質的に含んでいない。製品であるリチウム化された二酸化ニッケル中の水酸化リチウム含有量は重量にして 10,000 ppm より小、より好ましくは 5,000 ppm より小であることが望ましい。また炭酸リチウムの含有量は重量にして 20,000 ppm より小、より好ましくは 10,000 ppm より小、さらに好ましくは 5,000 ppm より小であることが望ましい。

【0036】リチウム化された二酸化ニッケルの熱安定性はその BET 面積が減少するに伴って増加する。この BET 面積は反応物の熱処理温度により制御でき、温度が上昇すると面積が減少して熱安定性が増加する。これはこの発明により得られたりチウム化された二酸化ニッケルに限らず、これとは全く異なる製法により得られたリチウム化された二酸化ニッケルの場合にも起きることである。

【0037】この発明の製法により得られたりチウム化された二酸化ニッケルの場合、600°C で処理したもの 50 の BET 面積は 5 ~ 10 m<sup>2</sup> / g の範囲にあるが、80

12

0°C だと 1 m<sup>2</sup> / g より小となる。熱安定性のためにはこの発明の製法によるリチウム化された二酸化ニッケルの場合 BET 面積は 3 m<sup>2</sup> / g より小、より好ましくは 1 m<sup>2</sup> / g より小、さらに好ましくは 0.3 m<sup>2</sup> / g より小であることが望ましい。

【0038】 $L_i, N_{12-z}, O_2$  中の x と環化容量との関係は図 1 に示すようなものであり、この図中には  $L_i, N_{12-z}, O_2$  中の x が横軸に  $L_{1-z} N_{12-z} O_2$  中の y が縦軸にとられており、曲線 1 は 4.0 V への最初の充電における電池容量を、曲線 2 は 2.0 V への最初の放電における電池容量を、それぞれ示している。x の値が減少するに伴い（リチウム層ヘニッケルが入って行くにつれ）電池容量が悪化する。充電と放電との差も減少する。この図から、 $L_i, N_{12-z}, O_2$  中の x が 0.8 ~ 1.0 の範囲にあるとき、電池容量が小さくなり充電と放電の差も減少することが分かる。

【0039】この発明の製法により得られたりチウム化された二酸化ニッケルは従来用いられている手法によりカソード構造にすることができる。すなわち揮発性液状キャリアー中に酸化ポリエチレンやポリテトラフルオロエチレンなどの E P D M と一般的に呼称されるフルオロポリマーなどのポリマー・バインダーと共に懸濁させる。この懸濁液を金属製電流コレクターなどの適当な基体にコーティングしてから溶媒を蒸発させてバインダーをセッ 20 トし、このバインダー上にカソード活性物質 j の層を形成する。カーボンブラックなどの化学的に不活性の導電性の材料を懸濁液中に加えカソード活性物質中に分散させるのが望ましい。

【0040】通常の方法によりこのようにして得られたカソードをリチウムイオンを挿入できる対向電極およびリチウムイオンを含んだ電解液と一緒に組立てて電池を形成する。リチウム金属対向電極の使用がこの発明には好ましい。また粒化した炭素質の対向電極が好ましく、しかも上記のアメリカ特許第 350,396 号に記載されているように既にリチウム金属を含んでいるのがよい。カソード活性物質中のリチウムの含有量は電池の充電時に対向電極を飽和するのに充分であることが望ましい。しかし電解液と互いに接触しているカソードと対向電極とはそれぞれリチウムイオンを可逆的に挿入できることが望ましい。炭素質の対向電極にはグラファイト炭素、できればグラファイト度の小さいものがよい。例えばコークや石油コークなどである。

【0041】電解液として例示すると非水性溶媒中のリチウム塩溶液が挙げられる。リチウム塩としては  $L_i A_s F_6$ 、 $L_i P F_6$ 、 $L_i I$ 、 $L_i B r$ 、 $L_i B F_4$ 、 $L_i A l C l_4$ 、 $L_i C F_3 C O_2$ 、 $L_i C F_3 S O_3$  およびこれらの混合物などが挙げられる。なかんずく  $L_i P F_6$ 、 $L_i I$ 、 $L_i A_s F_6$  およびこれらの混合物が好ましく、 $L_i A_s F_6$  が特に好ましい。電解液溶媒としてはプロピレンカーボネイト、エチレンカーボネイトおよ

びその混合物などの有機溶媒を必要に応じてテトラハイドロフラン、2-メチルテトラダイドロフラン、ジメトキシエタン(DME)などと混ぜて用いる。リチウム金属対向電極を用いた場合には対向電極は純粹なりチウム金属またはその合金とし、カナダ特許第1, 190, 279号に開示されているように電池には少なくとも再充電中対向電極に圧力を掛ける手段を設けてやる。

【0042】実施例1

粒度約10μのNi(OH)<sub>2</sub>粉2, 000gを飽和状態(ほぼ5N)のLiOH水溶液5, 000mlと室温で混合してスラリーを用意した。このスラリーを1cm<sup>3</sup>/secの速度でNirroアマイザースラリードライヤー(アマイズホールスピニング30, 000 RPM)に供給した。アマイズされたスラリーをホールから250℃の空気流中に噴出し、乾燥後均質な粒子を回収した。これにより得た中間混合物を800℃のオーブンに入れてこの温度で1時間保持した。ついでオーブンより取り出し、中性水6, 600mlで洗浄した後フィルターにかけて水と熔解しているリチウム塩を除いた。このフィルター後のものを600℃で4時間加熱した。

【0043】この製品をリチウム金属アノードと共に渦巻されたAA電池中に入れ、ポリプロピレンカーボネイト/エチレンカーボネイト電解液溶媒調合中の1M LiAsF<sub>6</sub>を加えた。3~4Vの電圧で充電放電してこの電池をテストした。環化の速度としては10時間完全充電してその後10時間完全放電した。最初の充電に際してはカソード活性物質の非容積は0, 14AH/gであった。2回目の放電後は充電放電を繰り返しても圧力上昇なしにこの比容積が保たれた。従来の電池の場合の比容積はアメリカ特許第4, 302, 518号にも記載されているように一般に0.7~0.10AH/gの範囲にある。したがってこの発明のリチウム化された二酸化ニッケルを含んだ電池は従来のものに比べて2倍に近い可逆容量を示している。

【0044】実施例2

均質な中間混合物を600℃の従来のオーブンに入れて4時間この温度を保ったほかは、実施例1と同様にしてリチウム化された二酸化ニッケルを生成した。実施例1、2双方のリチウム化された二酸化ニッケルについてクワントソープ(Quantasorb) B E T方式によりB E T面積を測定した。実施例1の場合には0.3m<sup>2</sup>/gであり実施例2の場合には9m<sup>2</sup>/gであった。石油コクを含んだ炭素質対向電極およびポリプロピレンカーボ

ネイト/エチレンカーボネイト電解液溶媒調合中の1M LiAsF<sub>6</sub>を含んだ電解液と共に両実施例のものを1225コイン電池に入れ、3.9Vで充電した。

【0045】それぞれについて電池を分解してリチウム化された二酸化ニッケルを回収した。これをDMEで洗浄して電解液を除き真空条件下で室温で乾燥した。各試料についてLi<sub>1-y</sub>NiO<sub>2</sub>中のyの値は0.48とした。9m<sup>2</sup>/g B E T面積のリチウム化された二酸化ニッケルを含む電池の半分を2.0Vに放電し、1個の電池を分解してリチウム化された二酸化ニッケルを回収、洗浄して上記のように分析した。Li<sub>1-y</sub>NiO<sub>2</sub>中のxの値は0.08に定められた。

【0046】残りの電池中でカソードと直接接触する0.010'ステンレススチールケースにスポット接着パルスを印加した。9m<sup>2</sup>/g B E T面積のリチウム化された二酸化ニッケルを含む完全に充電された電池に10watt-secのパルスを印加すると、電池は爆発した。0.3m<sup>2</sup>/g B E T面積のリチウム化された二酸化ニッケルを含む完全に充電された電池に14watt-secのパルスを印加すると、爆発は起こらなかった。同様に9m<sup>2</sup>/g B E T面積のリチウム化された二酸化ニッケルを含む完全に充電された電池に15watt-secのパルスを印加すると、また爆発は起きなかった。このことからこの発明のようにリチウム化された二酸化ニッケルの面積が小さいと熱的に安定なカソード活性物質が得られ、従来のものより安全性が改良されていることが分かる。また面積の大きな材料の熱的な安定性は、放電によりLi<sub>1-y</sub>NiO<sub>2</sub>中のxの値が減少すると、増加することが分かるすなわちリチウムが失われると安定性が阻害されるのである。

【0047】

【発明の効果】この発明によれば、リチウム化されたニッケル酸化物が電池用リチウムの空気安定性の源を提供し、かつ電池は金属リチウム対向電極に代えてリチウム挿入可能な対向電極を具えている。これにより電池の設計が簡単となり、一時的なりチウム対向電極を収容する必要もなく、そのような電極を取り扱う必要もなくなるのである。

【図面の簡単な説明】

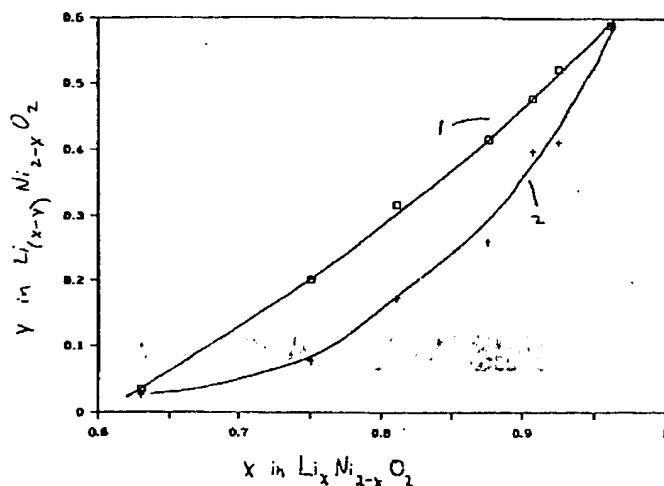
【図1】図1はLi<sub>1-y</sub>NiO<sub>2</sub>中のxに対する可逆容量の関係を示すグラフである。

【符号の説明】

1 4.0Vへの最初の充電における電池容量

2 2.0Vへの最初の放電における電池容量

【図1】



## フロントページの続き

(71)出願人 591128143

ハー マジェスティ ザ クイーン、イン  
 ライト オブ ザ プロビンス オブ  
 ブリティッシュ コロンビア アズ リブ  
 レゼンティッド バイ ザ ミニスター オ  
 ブ ファイナンス アンド コーポレイト  
 リレイ

HER MAJESTY THE QUE  
 EN. IN RIGHT OF THE  
 PROVINCE OF BRITIS  
 H COLUMBIA AS REPRE  
 SENTED BY THE MINIS  
 TER OF FINANCE AND  
 CORPORATE RELATIONS  
 カナダ国、ブイ8ブイ、1エックス4、ブ  
 リティッシュ コロンビア、ビクトリア、  
 パーリアメント ビルディング (番地な  
 し)

(72)発明者 ジェフレー アール. ダーン

カナダ国、ブイ3エフ、5エックス7、ビ  
 ー. シー. 、サルレー、エイティース ア  
 ベニュー 17127

(72)発明者 ローズマリー フォング

カナダ国、ブイ6ワイ、2ゼット9、ビ  
 ー. シー. 、リッチモンド、アッシュバイ  
 ブレース 8700

(72)発明者 ウルリッヒ ボン サッケン

カナダ国、ブイ5ピー、4ブイ7、ピー.  
 シー. 、ポート コクワイトラム、シャウ  
 ネッシー ストリート 1316

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## Patent Kokai 6-342657

### [Claim 1]

A method of making a lithiated nickel dioxide cathode active material represented by the formula  $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_2$ , where  $x$  is between 0.8 and 1.0,  $M$  is one or more metals selected from the group consisting of cobalt, iron, titanium, manganese, chromium and vanadium, and  $y$  is less than 0.2, with the proviso that  $y$  is less than 0.5 for cobalt, which material is free of lithium hydroxide and lithium carbonate, said method comprising the steps of:

providing a substantially homogeneous dry intermediate mixture of a starting material selected from the group consisting of nickel oxide, nickel hydroxide and mixtures thereof, and one or more transition metals selected from the group consisting of cobalt, iron, titanium, manganese, chromium and vanadium, and between a 10% and a 25% stoichiometric excess of metal hydroxide; and

heat-treating said mixture at a temperature above 600°C in an atmosphere substantially free of carbon dioxide having a partial pressure ratio of oxygen to water vapor greater than 15 and removing from said mixture any lithium hydroxide or lithium carbonate present.

### [Claim 24]

A lithiated nickel dioxide cathode active material for an electrochemical cell, characterized by being substantially free of lithium hydroxide or lithium carbonate and having a stoichiometric formula  $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_2$ , where  $x$  is between 0.80 and 1.00,  $M$  is one or more metals selected from the group consisting of cobalt, iron, chromium, titanium, manganese and vanadium, and  $y$  is less than 0.2, with the proviso that  $y$  is less than 0.5 for cobalt.

### [Claim 34]

A lithiated nickel dioxide cathode active material for an electrochemical cell having a BET surface area of less than 3.0  $\text{m}^2/\text{g}$ .

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

[Claim 43]

An electrochemical cell comprising: a cathode containing a cathode active material having a stoichiometric formula  $Li_xNi_{2-x-y}M_yO_2$ , where  $x$  is between 0.8 and 1.00,  $M$  is one or more metals selected from the group consisting of cobalt, iron, chromium, titanium, manganese and vanadium, and  $y$  is less than 0.2, with the proviso that  $y$  is less than 0.5 for cobalt; an electrolyte; and a counter-electrode capable of intercalating lithium, wherein said cathode-active material is substantially free of lithium hydroxide or lithium carbonate.

[Claim 44]

An electrochemical cell comprising: a cathode containing a cathode active material comprising lithiated nickel dioxide having a BET surface area of less than about  $3.0\text{ m}^2/g$ ; an electrolyte; and a counter-electrode capable of intercalating lithium.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**